



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

- + *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
- + *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
- + *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
- + *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

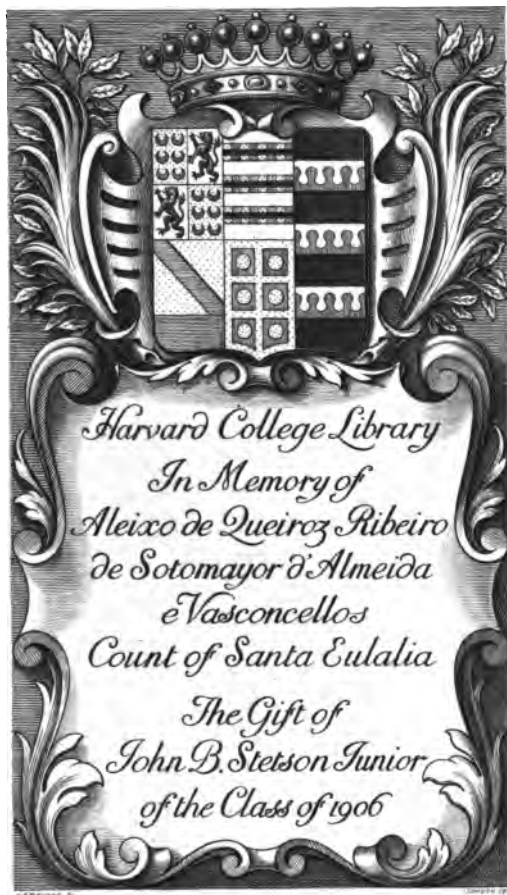
À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse <http://books.google.com>

Chem
519
06.3



Chem 519.06.3



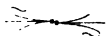
SCIENCE CENTER LIBRARY

PROF. A. J. FERREIRA DA SILVA

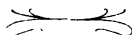
Lente de chimica organica e analytica na Academia Polytechnica e chimica legal e sanitaria
na Escola de Pharmacia. Director do Laboratorio Chimico Municipal do Porto, etc.

Le sulfosélénite d'ammoniaque

Réactif des alcaloïdes



OBSERVATIONS AU SUJET D'UN NOTE DE M. MECKE



Separata da "Revista de chimica pura e applicada,,
(2.^o anno, n.^o 5 — 15 de Maio de 1906)



PORTO
Typographia Occidental
80—Rua da Fabrica—80

—
1906

✓ Chem 519.06.3

HARVARD COLLEGE LIBRARY
COUNT OF SANTA EULALIA
COLLECTION

GIFT OF
JOHN B. STETSON, JR. ✓

JAN 8 19 23

Le sulfosélénite d'ammoniaque, réactif des alcaloïdes

OBSERVATIONS AU SUJET D'UN NOTE DE M. MECKE

PAR LE PROF.

A. J. Ferreira da Silva

En 1885 M. LAFON a reconnu que le sulfosélénite d'ammoniaque était un réactif très recommandable pour la caractéristique de la morphine et de la codéine, attendu qu'il donnait avec ces deux alcaloïdes une coloration verte que les autres alcaloïdes ne donnent pas ⁽¹⁾.

Le réactif était préparé en dissolvant 1 gr. de sélénite d'ammoniaque dans 20 c.⁸ d'acide sulfurique concentré.

Quelques années plus tard, en 1891, j'ai eu l'occasion d'étudier les divers réactifs des alcaloïdes; et je me suis occupé spécialement du sulfosélénite d'ammoniaque, que j'ai reconnu pouvoir servir pour caractériser non seulement la morphine et la codéine, mais aussi la narcéine, la narcotine, la papavérine, l'ésérine, la berbérine et la solanine ⁽²⁾.

J'ai modifié légèrement la concentration de la solution du sélénite d'ammoniaque dans l'acide sulfurique, la faisant dans la proportion de $\frac{1}{25}$ ou $\frac{2}{50}$.

Comme conséquence de mes essais, il arriva que le sulfo-

⁽¹⁾ *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 1884, t. C., p. 1543-1544.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, etc., 1891 t. CXII, p. 1266; *Jornal de sciencias mathematicas, physicas e naturaes*, 2.^a série, n.^o VI, Lisboa, 1891; *O caso medico-legal* URBINO DE FREITAS, 2.^e édition, Porto, 1893.

sélénite d'ammoniaque, qui était à peine un réactif particulier de deux alcaloïdes, devint un réactif général des alcaloïdes, au même titre que les réactifs de FRÖHDE, MANDELIN, ERDMANN et autres.

Le fait fut tellement reconnu par les personnes compétentes que le réactif en question figure sous le nom de réactif de FERREIRA DA SILVA dans les rapports mensuels de MERCK, du moins depuis 1896 jusqu'aujourd'hui, se trouvant également encore indiqué dans le rapport d'avril de 1903 ⁽¹⁾, dans le traité classique de chimie analytique de FRESSENIUS ⁽²⁾ et dans le livre de GUÉRIN ⁽³⁾.

Aussi, ce n'est pas sans une certaine surprise que dans le *Jahresbericht der Pharmacie* des DRS. BECKURTS et FRERICHS ⁽⁴⁾ qui a été publié en 1901, nous avons trouvé une notice sur une soie disant *nouveau réactif* des alcaloïdes, dont M. MECKE ⁽⁵⁾ s'attribue la découverte, sans que la rédaction du dit annuaire ait fait quelques observations.

⁽¹⁾ E. MERCK, *Produits chimiques*; avril 1903; Darmstadt, p. 10.

⁽²⁾ FRESSENIUS (R.), *Traité d'analyse chimique qualitative*, 9.^e édition française, rédigée d'après le 16.^e édition allemande par le DR. L. GAUTIER; Paris, 1897, p. 594.

Dans la dernière édition française (la onzième), publiée en 1905, de l'ouvrage de FRESSENIUS on cite erronément le sulfosélénite d'ammoniaque comme *réactif* de BROCHNER. Cependant BROCHNER (pas BROCHNER) n'a pas employé, ni étudié ce réactif, mais d'autres: le sulforuthénate de potasse; le sulfuranate d'ammonium; l'acide sulfurique concentré saturé de chlore; et le sulfotellurate d'ammonium (Voir MERCK's *Reagentien Verzeichnis*; Darmstadt, 1903, p. 19-20).

⁽³⁾ GUÉRIN (G.), *Traité pratique d'analyse chimique et de recherches toxicologiques*, Paris, 1893, p. 347. L'auteur l'appelle aussi, par équivoque, réactif de SCHLAGDENHAUFFEN.

⁽⁴⁾ *Jahresbericht der Pharmacie*, publié par la Société des pharmaciens allemands; rédigé par le DR HENRI BECKURTS avec la collaboration du DR. G. FRERICHS; 34.^e année, 1899, Göttingen, 1901; p. 400-401.

⁽⁵⁾ Le travail de M. MECKE a été publié dans *Zeitschrift für öffentliche Chemie*, 1899, t. VI, p. 351 sous le titre «un nouveau réactif pour les alcaloïdes». Dans le Répertoire de la *Chemiker-Zeitung* du DR. KRAUSE, Cöthen, 1899, p. 273, il y a un extrait de l'article.

Il n'y a rien de nouveau dans le travail de M. MECKE, qui probablement ne connaissait ni les travaux antérieurs de M. LAFON, ni les miens.

Le réactif est une dissolution d'acide sélénieux dans l'acide sulfurique, à la proportion de $\frac{1}{2}$ gr. d'acide sélénieux pour 100 gr. d'acide sulfurique. Ce réactif est équivalent à celui que nous employons, ainsi qu'on le sait; il est à peine plus dilué.

Le réactif est pour M. MECKE le plus sensible de tous ceux que l'on connaît pour les alcaloïdes de l'opium. Il a, spécialement pour la morphine et la codéine, l'avantage de donner une coloration caractéristique immédiatement et à froid. Dans la pratique des analyses chimico-légales les alcaloïdes s'obtiennent plus ou moins impurs et accompagnés de matières extractives; il est assez fréquent que, par suite de l'échauffement au contact de l'acide sulfurique, on obtienne par le présence de matières étrangères des colorations brunes qui masquent celles des alcaloïdes; eh bien! la coloration verte obtenue par l'action du réactif sur la morphine et la codéine se manifeste fort bien à froid dans une solution brunâtre. Ainsi en mélangeant 1 c³ de réactif avec 1 goutte de teinture contenant 3 milligr. d'opium, on obtient une solution d'un vert pur, suffisamment intense.

L'auteur ajoute qu'il est possible de reconnaître l'opium à l'aide de cette réaction de la morphine et de la codéine, alors que les autres réactifs ne permettent pas de la reconnaître, soit par suite de quantité trop faible, soit par suite de l'action perturbatrice des autres substances qui l'accompagnent.

L'extrême sensibilité de la réaction a déjà été indiquée par M. LAFON, qui disait que la coloration verte avec la codéine est encore sensible avec moins de $\frac{1}{8}$ de milligramme de matière.

Quand M. MECKE dit que le réactif permet de reconnaître également la narcéine, la narcotine et la papavérine, il reproduit ce que j'ai dit il y a des années.

Il est vrai qu'il parle également de la détermination de la colchicine, de la digitaline et de la vératrine; mais ces réactions, également étudiées par moi, ne me paraissent pas suffisamment spéciales, pour que je puisse les considérer comme caractéristiques de ces alcaloïdes.

N mentionne aussi les essais avec la thébaïne, l'apomorphine et la picrotoxine, essais que je n'ai pas faits.

Afin que l'on puisse voir ici la concordance des observations faites par M. MECKE et par moi, je reproduis, dans un tableau, les résultats consignés dans nos notes respectives.

Action de la solution sulfurique de l'acide sélénieux sur les alcaloïdes

	M. MECKE 1899	FERREIRA DA SILVA 1891
Aconitine pure, pulvérisée. . .	Presque incolore, légèrement jaunâtre	
Aconitine d'Allemagne	<i>Idem.</i>	
Aconitine pure, cristallisée .	Incolore	Pas de coloration immédiate; ce n'est qu'au bout de 20 minutes qu'il y a une coloration légèrement rose.
Apomorphine .	Bleu-violet foncé. .	—
Atropine . . .	Incolore.	Pas de coloration.
Brucine . . .	Rouge-jaunâtre	Coloration rougeâtre ou rose, devenant tout de suite orangé pâle. Au bout d'une demi-heure, la coloration devient ambrée, sans production de précipité. Au bout de trois heures, <i>idem.</i>
Caféine . . .	Incolore	Pas de coloration sensible. Au bout de 3 heures le liquide est rougeâtre, et il y a un léger dépôt qui n'est pas rouge.
Cocaïne . . .	Incolore	Ni coloration, ni précipité sensibles, pas même au bout d'une demi-heure. Au bout de 3 heures, même réaction que la caféine.
Codéine . . .	Bleu, passant rapidement au vert émeraude, et ensuite au vert d'olive persistant.	Coloration verte (LAFON).
Colchicine . .	Coloration jaune citron intense	—
Conicine. . .	Incolore	—

Action de la solution sulfurique de l'acide sélénieux sur les alcaloïdes

	M. MECKE 1899	FERREIRA DA SILVA 1891
Delphine. . .	Brun-rougeâtre intense.	Coloration légèrement rougeâtre, passant au rouge-violacé. Aucun précipité au bout de 3 heures.
Digitaline . .	Jaune, passant immédiatement au rouge de digitale, s'évanouissant peu-à-peu	Pas de coloration immédiate; au bout de $\frac{1}{2}$ h., le liquide est jaunâtre; au bout de 3 heures il y a un dépôt rougeâtre.
Ésérine (Physostigmine). . .	Jaune brunâtre	Coloration jaune citrin, passant à l'orangé. Au bout de 3 heures la coloration est plus pâle.
Morphine . .	Bleu passager, tournant ensuite au vert bleu ou au vert olive intense et persistant	Coloration bleu-verdâtre, très vive; au bout d'une demi-heure elle devient jaune marron; aucun dépôt. Au bout de 3 heures le liquide est d'un brun marron foncé, et il y avait un petit dépôt rouge sur quelque ponts à la surface de la capsule.
Narcéine . .	Jaune verdeâtre faible, puis violet	Coloration vert-jaune, devenant brunâtre, et au bout d'une demi-heure rougeâtre. Au bout de ce temps un dépôt rouge, qui est très prononcé, après 2 à 3 heures.
Narcotine . .	Bleu foncé verdeâtre, passant ensuite au rouge-cerise	Coloration bleuâtre, devenant violacée et ensuite rougeâtre. Au bout de $\frac{1}{2}$ heure, belle coloration rougeâtre et pas de précipité. Au bout de 3 heures, il y a un petit dépôt rouge en quelques points, à la surface de la capsule.
Nicotine . .	Jaunâtre	—
Papavérine . .	Bleu-verdeâtre foncé, puis violet prononcé (violet de méthyle)	Couleur bleuâtre; le liquide devient ensuite vert bouteille, puis vert-jaunâtre sale, bleu-violet et puis rouge. Au fond de la capsule il y a un petit dépôt bleuâtre.
Picrotoxine . .	Presque incolore	—
Quinine . .	Incolore.	—
Solanine . .	Jaune rougeâtre	Coloration jaune serin et puis brunâtre; après une demi-heure li s'était formé un anneau rose; au bout de 3 heures, le liquide était violet-rouge.
Strychnine . .	Incolore.	—
Thébaine. . .	Orange foncé, s'évanouissant peu-à-peu	—
Vératrine. . .	Jaunecitron, passant ensuite au vert olive	Coloration jaunâtre peu nette, quelquefois avec une nuance verte, jaune au bout d'une demi-heure. Après 3 heures, dépôt rouge et liquide jaunâtre (réaction de coloration peu nette).

M. MECKE a également observé l'action du réactif à chaud, action à laquelle je n'attache aucune importance, pas plus que lui d'ailleurs.

**Action à chaud de la solution sulfurique d'acide sélénieux
sur les alcaloïdes (MECKE)**

Aconitine pure en poudre	violet brun clair
Aconitine d'Allemagne	<i>idem</i>
Aconitine pure cristallisée	<i>idem</i>
Apomorphine	brun foncé, petit à petit
Atropine	presqu'incolore.
Brucine	jaune-citron.
Cocaïne	jaune-rosé.
Codéine	bleu foncé, puis brun.
Caféine	incolore.
Colchicine	brun-jaunâtre.
Conicine	incolore.
Delphine	brun.
Digitaline	bleu-violet, puis brun.
Ésérine	rouge-brun faible.
Morphine	brun.
Narcéine	violet foncé.
Narcotine	rouge cerise.
Nicotine	jaunâtre.
Papavérine	violet foncé (violet de méthyle).
Picrotoxine	brun jaunâtre
Strychnine	incolore.
Quinine	brun clair.
Thébaïne	brun foncé.
Vératrine	violet brunâtre.

M. MECKE n'a pas effectué les essais sur la berbérine, la cinchonine, la cinchonidine, la pilopcarpine, la saponine et la séné-gine, dont les résultats se trouvent dans ma note de 1891.

Une des particularités les plus importantes de l'action du sul-fosélénite d'ammoniaque sur la narcéine, et qui m'a servi de bon

auxiliaire dans la recherche de cet alcaloïde dans un cas médico-légal, est, selon moi, la production d'un dépôt rouge qui indique la séparation du sélénium, fait qui a passé inaperçu de M. MECKE.

Serait parce que le réactif qu'il emploie est plus dilué ?

De ce qui vient d'être exposé il résulte qu'il n'y a rien d'essentiellement nouveau, ni dans le réactif dont s'est servi M. MECKE, ni dans les résultats publiés par lui, résultats qui étaient déjà connus par les notes de M. LAFON et par les miennes.

Mais ce travail, fait certainement dans l'ignorance complète des nôtres, offre l'avantage d'être une contre-épreuve inespérée, qui démontre l'exactitude des observations que nous avons faites.



3 2044 018 825 851

This book should be returned to
the Library on or before the last date
stamped below.

A fine of five cents a day is incurred
by retaining it beyond the specified
time.

Please return promptly.

